

HYDROGEN SENSOR ELEMENT

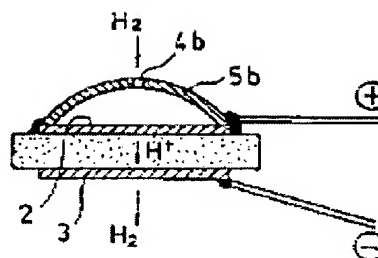
Patent number: JP62269054
Publication date: 1987-11-21
Inventor: USUI TOSHIO
Applicant: FUJIKURA LTD
Classification:
- international: G01N27/46
- european:
Application number: JP19860112737 19860519
Priority number(s): JP19860112737 19860519

Report a data error here

Abstract of JP62269054

PURPOSE: To obtain a hydrogen sensor, by providing porous electrodes to both surfaces of an H-ion conductive solid electrolyte to use one of them as an anode while using the other one as a cathode and covering the surface of the anode with a H-diffusion control material.

CONSTITUTION: As an H-ion conductor, a solid electrolyte of $\text{SrCe}_{1-x}\text{MxO}_{3-x}$ (wherein M is Sc, Yb or Y and x is 0.05-0.1 and a crystal structure changes by the addition ratio of Mx) is used. An anode 2 and a cathode 3 are applied to both surfaces of said H-ion conductive solid electrolyte 1 and a dome-shaped metal membrane 5b with a small hole 4b is provided to the solid electrolyte so as to cover the anode 2 or a dense gas diffusion preventing layer is provided to one electrode surface and gas is diffused to the ion conductor from the periphery thereof through the electrode layers. By this constitution, an output current is proportional to H-concn. and, if the area or length of the gas diffusion hole is changed, H-concn. can be measured from ppm to % units and to change with the elapse of time or hysteresis is generated and no effect of CO is also received.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-269054

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月21日

G 01 N 27/46

A-7363-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 3 頁)

⑭ 発明の名称 水素センサ素子

⑮ 特 願 昭61-112737

⑯ 出 願 昭61(1986)5月19日

⑰ 発 明 者 白 井 俊 雄 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内

⑱ 出 願 人 藤倉電線株式会社 東京都江東区木場1丁目5番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 竹 内 守

明 細 書

1. 発明の名称

水素センサ素子

2. 特許請求の範囲

(1) 酸素イオン導伝性のない水素イオン導伝性固体電解質の両面に多孔性電極を設け、その一方をアノード電極、他方をカソード電極とし、アノード電極を蔽う水素拡散制御体を設けたことを特徴とする水素センサ素子。

(2) 水素イオン導伝性固体電解質が SrCeO_3 の如きペロブスカイト系酸化物である特許請求の範囲第1項記載の水素センサ素子

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は気体中に含有されている水素ガスの量を検出するための水素ガスセンサに関する。

従来の技術 発明が解決すべき問題点、

最近エネルギーの需要の増大や、環境汚染によるクリーンエネルギーの要望等から、水素ガスをエネルギー源として使用しようとする要求が高

まっている。一方水素ガスは引火点が低く危険性が高いガスであることから水素ガスのガス洩れを検出するセンサの要求も大きくなってきている。

従来の技術としては水素ガスを燃焼させることによる白金線の抵抗値の変化を利用したセンサが知られているが、このセンサは水素ガス以外のブタンやプロパン等の可燃性ガスの共存の場合それらのガスが燃焼した時、このセンサはガス選択性がないので水素ガスとして検知してしまうため誤差が大きい。又、 WO_3 層を白金電極上に設け、これと水素とを反応させるものは水素ガスを WO_3 中にスビルオーバーさせ、その結果生成したタングステンブロンブの電気抵抗低下を利用する方法は WO_3 の水素ガスに対する感度が低く不十分である。

又、 ZnO 焼結体を用いた半導体方式のセンサが知られているが、 CO ガスが混在すると大きな影響を受け、大きな誤差が生じ、測定濃度は比較的低温度(数千ppm以下)であり、パーセントオーダーの測定は困難であり、センサの出力は水素

濃度に対して非直線であるため水素濃度を求めるためには電気回路による補正が必要である等の問題点があった。

問題点を解決するための手段

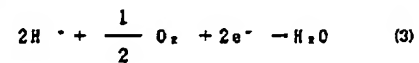
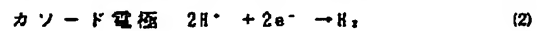
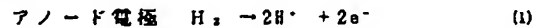
本発明はこのような状況の下に種々検討の結果なされたもので、酸素センサとしての固体電解質に着目し、酸素センサとは逆の作用をする水素センサを生み出したものである。その概要は水素イオン導伝性固体電解質の両面に多孔性電極を設け、その一方をアノード電極、他方をカソード電極とし、アノード電極表面を蔽う水素拡散制御体を設けた限界電流式水素センサである。ここに用いられる水素イオン導伝体としては SrCeO_3 系固体電解質の如きペロブスカイト系酸化物からなる結晶構造を有し、酸素イオンの輸率が殆ど0、水素イオンの輸率がほぼ1のものを対象とするものである。

実施例

第1図に示すように水素イオン導伝性固体電解質1の両面に多孔性電極を設けてあり、その一方はアノード2他方はカソード3である。そしてア

ノード2を蔽う小孔4付キャップ5が前記水素イオン導伝性固体電解質1に接合されている。

即ち型としては限界電流式酸素センサの酸素イオン導伝体(ジルコニア固体電解質)の代りに、水素イオン導伝体を用いているもので、 H_2 ガスは小孔より矢印方向に流れ、水素イオン導伝体1の中に入る。ここでアノード電極及びカソード電極上では次の反応が起る。(柱図示の如くアノードとカソードの位置は酸素センサの場合とは逆になる。)



酸素が存在する雰囲気(例えば $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ 混合ガス)中では、カソード電極では(2)、(3)の2つの反応が起り、酸素が存在しない雰囲気(例えば $\text{H}_2 + \text{N}_2$, $\text{H}_2 + \text{He}$, $\text{H}_2 + \text{Ne}$, $\text{H}_2 + \text{Ar}$ 混合ガス等)中では2の反応のみが起る。

ここに本発明で用いられる固体電解質に言及す

れば、ペロブスカイト系酸化物にして例えば SrCeO_{3-x} でありより詳細には $\text{SrCe}_{1-x}\text{MxO}_{3-x}$ (但し $\text{M} = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Y}$ など、 $x = 0.05 \sim 0.10$)系固体電解質が代表的なものとして知られている。この場合^{と凡}の Mx は部分安定化 ZrO と同様にその添加割合によって結晶構造が変化する。

本発明に基づき得られた水素センサの出力電力特性及び限界電流特性は第2図及び第3図に示すとおりである。

本発明にいう限界電流式センサとは、測定しようとするガス種のイオンを主として導伝するイオン導伝体に対しガス種の分子を供給制限する手段を設け、該イオン導伝体に電圧を印加した時に見られる電流、電圧特性、すなわち限界電流特性を測定することにより目的のガス濃度を検知するタイプのセンサを総称するものである。

上記供給制限手段は種々のタイプがあり、例えば、本発明者がすでに提出した、第4図に示される如く水素イオン導伝性固体電解質1の両面に多孔性電極を設けてあり、その一方はアノード2、

他方はカソード3である。そしてアノード2を蔽う小孔(ピンホール)4付ドーム状の金属薄膜5が設けられたものや、或いはイオン導伝体の一方の電極面上に緻密なガス拡散阻止層を形成し、ガス拡散阻止層の周辺部から電極層を介してイオン導伝体へガス拡散がなされるタイプ等様々な形式が存在するものである。

発明の効果

本発明は前記の如き構成であるから以下の如き効果を有する。

1) 水素濃度に対して比例した出力電流(限界電流)が得られる。(次式参照)

$$I_L = \frac{2FD_{\text{H}_2}S}{RT\ell} \cdot P_{\text{H}_2}$$

但し I_L : 限界主流、 F : ファラディ定数、

D_{H_2} : 水素拡散係数、 R : 気体定数、

T : 絶対温度、 S : 気体拡散孔面

ℓ : 気体拡散孔長さ、 P_{H_2} : 水素分圧

2) 気体拡散孔の形状(面積や長さ)を変えることで低濃度(ppm領域)から高濃度(%領域)

の水素濃度を測定できる。

3) センサ出力のドリフト(経時変化)やヒステリシスが殆どない。

4) COの影響を殆ど受けない。

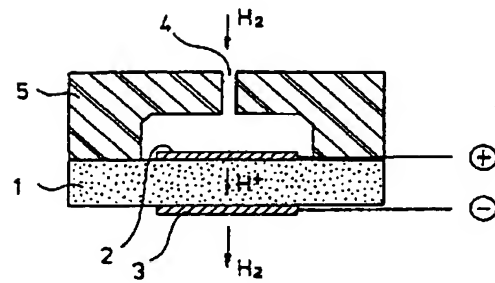
等の効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

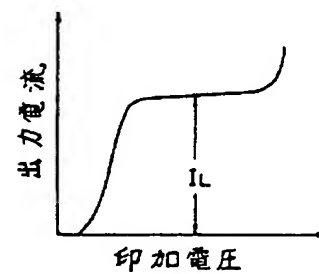
第1図は本発明による水素センサ素子の一例を示す断面図、第2図は本発明の水素センサ素子の印加電圧-出力電流のグラフ、第3図は同じく水素濃度-限界電流のグラフ、第4図は本発明による水素センサ素子の他の一例を示す断面図。

1…水素イオン導伝性固体電解質、2…アノード、3…カソード、4…小孔、4b…小孔、5…キャップ、5b…ドーム状の金属薄膜

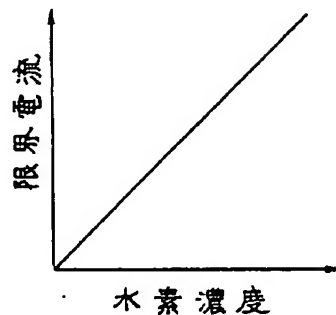
第1図



第2図



第3図



第4図

